

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 236 822**
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 73 25091

(54) Procédé de préparation des alcools acétyléniques tertiaires.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). **C 07 C 33/04.**

(22) Date de dépôt 9 juillet 1973, à 15 h 57 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 6 du 7-2-1975.

(71) Déposant : INSTITUT ORGANICHESKOI KHIMII IMENI N.D. ZELINSKOGO AKADEMII
NAUK SSSR, résidant en U.R.S.S.

(72) Invention de : B.P. Gusev, V.V. Zarutsky, V.F. Kucherov, N.F. Kononov, A.I. Kuzmichev,
M.A. Besprozvanny et L.A. Ustynjuk.

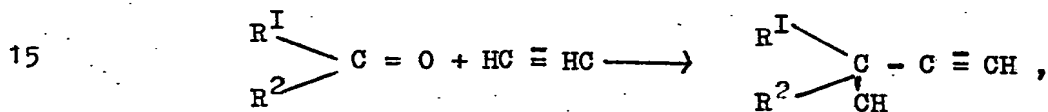
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Office de brevets Z. Weinstein.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation des alcools acétyléniques tertiaires.

Les alcools acétyléniques tertiaires trouvent des applications en tant que matières premières essentielles dans plusieurs domaines de l'industrie chimique, tels que la synthèse d'isoprène d'un haut degré de pureté, de divers monomères, de parfums, de produits pharmaceutiques, de vitamines, etc.

On connaît déjà des procédés de préparation des alcools acétyléniques tertiaires, qui consistent à faire réagir l'acétylène sur des cétones en présence de catalyseurs alcalins au sein de l'ammoniaque, lesdits alcools pouvant être représentés schématiquement par l'équation suivante :



R^{I} et R^{II} étant des substituants alcoyle identiques ou différents.

On connaît d'autre part un procédé de préparation du diméthyléthynylcarbinol, qui consiste à faire réagir une cétone sur l'acétylène (voir le certificat d'auteur soviétique N°186449). On utilise, en tant que catalyseurs, des hydroxydes de métaux alcalins sous forme de solutions aqueuses de ceux-ci. On obtient le mélange réactionnel de départ en dissolvant l'acétylène, sous une pression effective ou relative ne dépassant pas 0,4 atmosphères, dans un mélange d'acétone et d'ammoniaque refroidi jusqu'à une température de (-45°C) à (-50°C). On envoie le mélange obtenu dans un réacteur muni d'un dispositif agitateur et dans lequel on admet simultanément une solution aqueuse de catalyseur à raison de 5 % du poids de la cétone. On effectue la réaction à une température de (-40°) à (+40°C). La réaction étant achevée, on détend le mélange obtenu et on en chasse par distillation l'ammoniac, après quoi on neutralise le catalyseur contenu dans le mélange réactionnel. L'isolement du produit final, c'est-à-dire du diméthyléthynylcarbinol, s'effectue suivant un procédé connu, notamment par rectification.

L'inconvénient de ce procédé réside dans sa technolo-

gie compliquée, car le caractère hétérogène du mélange réactionnel de départ nécessite un brassage énergique et, de ce fait, la mise en oeuvre d'un appareil muni d'un moteur électrique blindé.

5 Le but de la présente invention est d'éliminer l'inconvénient précité.

On s'est donc proposé de modifier les conditions du procédé d'obtention des alcools acétyléniques tertiaires répondant à la formule générale $R^I R^2 C(OH) C \equiv CH$, dans laquelle
10 R^I et R^2 sont des radicaux substituants alcoyle identiques ou différents, consistant à faire réagir des cétones de formule générale $R^I R^2 C = O$, dans laquelle R^I et R^2 sont des radicaux substituants alcoyle identiques ou différents, sur l'acétylène au sein de l'ammoniaque en présence d'un catalyseur alcalin
15 et à une température élevée, avec élimination subséquente de l'ammoniac, neutralisation du catalyseur alcalin contenu dans le mélange réactionnel et isolement du produit final, ledit procédé étant caractérisé, suivant l'invention, en ce qu'on fait réagir les cétones sur l'acétylène à une température de
20 20 à 60°C, et en ce que ledit catalyseur est utilisé sous forme de solution dans un alcool aliphatique.

La mise en oeuvre de solutions alcooliques de catalyseurs alcalins, qui se dissolvent dans le mélange d'ammoniaque et de cétone, procure un mélange réactionnel qui est une
25 solution homogène ou une émulsion stable.

Au cas où la cétone de départ serait insoluble dans l'ammoniaque, on ajoute l'alcool aliphatique nécessaire à la dissolution de cette cétone dans l'ammoniaque.

Si le produit final est insoluble dans l'eau, il est
30 avantageux, après avoir chassé l'ammoniac par distillation, de laver le mélange réactionnel à l'eau au lieu de le neutraliser.

On peut utiliser, en tant qu'alcools aliphatiques, des alcools en $C_1 - C_6$, ainsi que les alcools acétyléniques résultant de la réaction.

35 Ainsi, le fait de conduire la réaction dans un milieu homogène permet de simplifier considérablement la technologie du procédé en comparaison du procédé connu. Le procédé

proposé permet de réduire la consommation de catalyseur et, par conséquent, la consommation d'agent de neutralisation. En outre, le procédé proposé permet d'élargir considérablement le choix des catalyseurs alcalins, car il utilise leurs solutions alcooliques. En outre, la réaction s'effectue dans des conditions où le mélange remplit entièrement le réacteur sans former de phase gazeuse, ce qui améliore les conditions de sécurité au cours des opérations.

On met en oeuvre le procédé de l'invention, (soit en continu, soit périodiquement) de la manière suivante.

On obtient le mélange réactionnel en dissolvant l'acétylène, sous une pression effective ou relative ne dépassant pas 0,4 atmosphères, dans un mélange de cétone et d'ammoniaque refroidi jusqu'à une température de (-45°C) à (-50°C). On introduit les réactifs initiaux dans les proportions suivantes : pour 2,5 à 4 moles de NH_3 et environ 1 mole de cétone, environ 1 mole d'acétylène. On introduit le mélange obtenu dans le réacteur en y plaçant simultanément la solution alcoolique du catalyseur. On peut également ajouter une solution alcoolique de catalyseur au mélange initial d'ammoniaque et de cétone, jusqu'à saturation de ce mélange par l'acétylène.

Il est possible d'admettre dans le réacteur à la fois tous les réactifs initiaux et la solution alcoolique du catalyseur, sans préparation préalable du mélange réactionnel initial.

On effectue la réaction à une température de 20° à 60°C sous une pression élevée (20 à 30 atmosphères) pendant 5 à 60 minutes. Le taux de conversion de la cétone atteint 70 à 95 %. Après la réaction on détend le mélange jusqu'à la pression atmosphérique, on chasse l'ammoniac, que l'on recycle dans la réaction, on neutralise le catalyseur alcalin contenu dans le mélange réactionnel, on bien ou lave le mélange réactionnel à l'eau dans le cas où le produit final est insoluble dans l'eau, on sépare le dépôt formé et on isole de la solution le produit final, notamment par distillation du mélange réactionnel. On recycle également dans la réaction

la cétone qui n'a pas réagi.

On peut saturer à nouveau par l'acétylène, sans autre traitement et, à une température de (-45°C) à (-50°C) , le mélange réactionnel sorti du réacteur, et le recycler dans la réaction. On arrive ainsi à augmenter le taux de conversion de la cétone sans élever la teneur en acétylène du mélange initial, ce qui améliore la sécurité au point de vue des explosions.

On peut effectuer la réaction lorsque le mélange remplit complètement le réacteur sans qu'il y ait de phase gazeuse. Cette absence de phase gazeuse dans le réacteur améliore elle-aussi la sécurité.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre de plusieurs exemples non limitatifs de mise en oeuvre du procédé de l'invention.

EXEMPLE 1

On obtient le mélange réactionnel initial en dissolvant 6,5 kilogrammes d'acétylène, sous une pression effective ou relative de 0,4 atmosphères, dans un mélange contenant 12 kilogrammes d'acétone et 13,5 kilogrammes d'ammoniaque, et refroidi jusqu'à une température de (-45°C) à (-50°C) . On admet le mélange réactionnel en continu dans un réacteur, où l'on fait arriver simultanément en continu le catalyseur constitué de 42 grammes de KOH dissous dans 560 grammes de diméthyléthynylcarbinol. On effectue la réaction à 55°C pendant 17 minutes. Après la réaction on détend le mélange jusqu'à la pression atmosphérique, on en chasse par distillation l'ammoniac, on neutralise le catalyseur alcalin contenu dans le mélange et on isole le diméthyléthynylcarbinol par rectification du mélange. On obtient 10,44 kilogrammes de produit, c'est-à-dire 60,7 % par rapport à l'acétone introduite dans la réaction.

EXEMPLE 2

On porte à une température de 60°C dans un réacteur pendant 8 minutes un mélange réactionnel contenant 1 mole d'acétone, 3,7 moles d'ammoniaque, 1 mole d'acétylène et 5 grammes de potasse caustique dans 20 grammes d'alcool éthylique.

L'analyse chromatographique montre que le taux de conversion du diméthyléthynylcarbinol est de 82 %. Si l'on remplace la potasse caustique par l'alcoolate dans l'alcool éthylique, le taux de conversion atteint 95 %.

5

EXEMPLE 3.

On porte à 55°C dans un réacteur pendant 10 minutes un mélange réactionnel contenant 1 mole de méthylhepténone, 4 moles d'ammoniaque, 1 mole d'acétylène, 5 grammes de potasse caustique dans 20 grammes de méthanol. D'après les résultats de l'analyse chromatographique, le taux de conversion de l'hepténone en méthyl-2 octène-2-yne-7-01-7 est de 95 %.

10

EXEMPLE 4

Dans un réacteur, on chauffe pendant 8 minutes jusqu'à la température de 47°C un mélange réactionnel contenant 1 mole d'acétone, 4 moles d'ammoniaque, 1 mole d'acétylène et 1,2 gramme de $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ dans 5 grammes de méthanol. Le taux de conversion calculé par rapport à l'acétone est de 45 %.

15

EXEMPLES 5 A 7

On chauffe le mélange réactionnel de même composition que dans l'exemple 4, en présence de 2,7 % en poids de $(\text{CH}_3)_4\text{NOCH}_3$ sous forme d'une solution à 20 % dans le méthanol. Le rendement en diméthyléthynylcarbinol est de 95 %. Quand on utilise, en tant que catalyseur, $(\text{CH}_3)_4\text{NO}$ ($n\text{-C}_3\text{H}_7$) à raison de 3,5 % en poids (sous forme d'une solution à 20 % dans $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$), le rendement en diméthyléthynylcarbinol est de 66 %. Quand on utilise en tant que catalyseur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, à raison de 2,7 % sous forme d'une solution à 20 % dans l'isopropanol, le rendement en diméthynylcarbinol est de 97 %.

20

25

EXEMPLE 8

On porte à une température de 26°C un mélange réactionnel contenant 0,3 mole d'ammoniaque, 0,155 mole d'acétylène, 21,4 grammes (0,1 mole) de diméthyl-2,6 décane-10 et 0,5 gramme de potasse caustique dans 10 grammes d'isopropanol, pendant 40 minutes en solution. D'après les résultats de l'analyse chromatographique, la teneur en triméthyl-2,6,10-dodécyne-11-01-10 se chiffre par 92,4 %.

30

35

EXEMPLE 9

Dans un réacteur, on chauffe jusqu'à la température de 25°C pendant 1 heure un mélange contenant 0,3 mole d'ammoniaque, 0,155 mole d'acétylène, 0,1 mole de triméthyl-
5 2,6,10 pentadécanone-14, 0,5 gramme de potasse caustique dans 15 grammes d'isobutanol. D'après les résultats de l'analyse chromatographique, la teneur en tétraméthyl-2,6,10,14 hénadécyne-15 ol-14 se chiffre par 91,7 %

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux
10 modes de réalisation décrits et représentés qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le
15 cadre des revendications qui suivent.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation des alcools acétyléniques tertiaires répondant à la formule générale $R^I R^2 C(OH) C \equiv CH$, dans laquelle R^I et R^2 sont des radicaux substituants alcoyle identiques ou différents, du type consistant à faire réagir des cétones répondant à la formule générale : $R^I R^2 C = O$, dans laquelle R^I et R^2 sont des radicaux substituants alcoyle identiques ou différents, sur l'acétylène au sein d'ammoniaque en présence d'un catalyseur alcalin et à une température élevée, avec élimination subséquente de l'ammoniac, neutralisation du catalyseur alcalin contenu dans le mélange réactionnel et séparation du produit final, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction des cétones sur l'acétylène à une température de 20° à 60°C, et en ce qu'on utilise ledit catalyseur sous forme d'une solution de celui-ci dans un alcool aliphatique.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que dans le cas où la cétone est insoluble dans l'ammoniaque, on ajoute un alcool aliphatique dans lequel ladite cétone est soluble.
3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que dans le cas où le produit final est insoluble dans l'eau, on lave le mélange réactionnel à l'eau après avoir chassé l'ammoniac.
4. Les alcools acétyléniques tertiaires, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé suivant l'une des revendications 1 à 3.